

DE

# L'ATOMICITÉ

PAR

A. NAQUET



PRIX : UN FRANC

PARIS

F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR

24, RUE HAUTEFEUILLE, 24

1868



## DE L'ATOMICITÉ



Les adversaires de la théorie atomique et des formules de constitution nous accusent chaque jour, d'oublier les principes de notre science ; ils disent que nous ne faisons plus de la science positive, mais des suppositions toutes gratuites, qui ne conduisent à rien ; qu'en un mot notre chimie est une chimie métaphysique. Notre but est de repousser ces attaques en faisant voir que la théorie atomique et les formules de constitution qui en découlent, sont des théories et des hypothèses parfaitement légitimes, permises, même par la philosophie la plus scrupuleuse à ce point de vue, par la philosophie positive.

La philosophie positive, en effet, n'a jamais repoussé les hypothèses. Elle s'est bornée à déterminer dans quels cas elles sont légitimes, scientifiques, utiles, et dans quels cas elles ne le sont pas. Si l'on repoussait les hypothèses d'une manière absolue, toute recherche scientifique se réduirait à un empirisme aussi improductif que fastidieux. La philosophie positive admet d'abord, comme hypothèses légitimes, les suppositions qui sont susceptibles d'être soumises à la sanction de l'expérience et d'être ainsi démontrées vraies ou fausses. Elle admet en outre une seconde classe d'hypothèses, à laquelle appartient l'hypothèse atomique, et sur laquelle par conséquent nous nous étendrons un peu.

Lorsqu'on connaît un certain nombre de phénomènes et de lois, ces phénomènes et ces lois, sans lien entre eux, ne font point un ensemble, un tout. Ils ne permettent pas de prévoir des faits nouveaux et de guider l'expérimentateur dans ses recherches. C'est

ici que l'hypothèse devient utile. Elle groupe les phénomènes et les lois et forme de ces phénomènes et de ces lois un ensemble complet, un système. Je citerai un exemple. On détermine en optique les lois de la réflexion, de la réfraction simple, de la réfraction double, de la dispersion, de la polarisation, des interférences, des anneaux colorés, etc., etc. Ce sont là des lois isolées sans lien entre elles. On crée alors l'hypothèse des ondulations, on admet que la lumière n'est autre chose que le mouvement vibratoire d'une substance impalpable et subtile, à laquelle on donne le nom d'éther. Les lois précédentes se trouvent expliquées, groupées, reliées ; et l'optique, d'un amas confus de faits sans ordre, devient un système ordonné, une science complète.

Il y a mieux, l'hypothèse ne se borne pas à classer et à relier les faits déjà connus, elle fait prévoir des faits nouveaux. Quoiqu'elle ne soit qu'un artifice de l'esprit, quoiqu'on ne puisse pas la considérer comme absolument vraie, quoiqu'on ne lui attribue qu'une valeur d'hypothèse et qu'on se tienne prêt à l'abandonner dès que des faits nouveaux seront découverts qui cesseront d'être expliqués par elle, il n'en est pas moins vrai que, selon toutes les probabilités, elle doit répondre à un nombre de faits supérieurs à celui que l'on connaissait en la créant. Une hypothèse qui a été imaginée pour expliquer mille faits, doit très-probablement correspondre à un nombre de faits plus considérable. Dès lors elle fait prévoir mathématiquement les phénomènes encore inconnus susceptibles d'être groupés par elle, elle dirige le savant, substitue la pensée et la réflexion à l'empirisme. Pour bien faire saisir le rôle de ces hypothèses, je les présenterai sous une forme mathématique.

Très-souvent on représente les phénomènes physiques par des courbes, par exemple les densités d'un même corps à diverses températures seront représentées par une courbe continue, qui permettra de les calculer aisément, même pour des températures auxquelles les déterminations expérimentales n'ont point été faites. Pour construire une telle courbe, on trace deux lignes qui se réunissent à angle droit, l'une verticale, l'autre horizontale. Cette dernière prend le nom de ligne des abscisses, tandis que la première s'appelle ligne des ordonnées.

S'agit-il de tracer la courbe de densité d'un corps, on détermine sa densité à plusieurs températures différentes. Soient les températures 5· 15· 35· 42· 60· et soient les densités correspondantes 2. 2, 5. 3, 3. 3, 9. 4, 2.

Sur la ligne des abscisses on porte des longueurs respectivement égales à 5. 15. 35. 42. 60., et des points ainsi obtenus on élève des perpendiculaires ; d'autre part, sur la ligne des ordonnées, on prend des longueurs respectivement égales aux nombres 2. 2, 5. 3, 3. 3, 9. 4, 2. qui représentent les densités, et des points ainsi tracés on élève des perpendiculaires qui viennent se croiser avec celles qui sont élevées sur la ligne des abscisses. La perpendiculaire élevée du point 5 de la ligne des abscisses en croisant la perpendiculaire élevée du point 2 de la ligne des ordonnées, donne un point, et il en est de même des autres. On réunit enfin tous ces points par une ligne courbe continue.

Veut-on au moyen de cette courbe connaître la densité du corps à une température quelconque pour laquelle la détermination n'a pas été faite, on prend sur la ligne des abscisses une longueur correspondante à cette température, on élève une perpendiculaire ; du point où cette perpendiculaire croise la courbe, on abaisse une seconde perpendiculaire sur la ligne des ordonnées. La longueur de cette dernière ligne, interceptée entre la perpendiculaire abaissée sur elle et la ligne des abscisses, représente la densité cherchée.

Il est bien évident que ces courbes ne représentent point un fait absolument vrai, mais une hypothèse, dès qu'on veut les faire servir, ce qui est le principal but, à suppléer l'expérience dans une certaine mesure. Bien souvent on voit les courbes présenter des inflexions brusques ; il se pourrait donc qu'au delà des points extrêmes déterminés par l'expérience, et même dans l'intervalle des points déterminés, il y eût des inflexions imprévues. Mais les inflexions intérieures sont peu vraisemblables si l'on a déterminé un nombre considérable de points quant aux inflexions que peut présenter la courbe continuée, elles sont plus probables, mais on ne peut guère supposer qu'elles correspondent exactement aux deux points extrêmes trouvés par l'observation. Enfin ce hasard se produirait-il, qu'il serait sans danger.

La courbe nous fera en effet prévoir les densités pour les températures supérieures à 60° et inférieure à 5° d'une manière incertaine, mais il nous sera toujours possible de vérifier expérimentalement les nombres qu'elle nous fournira. Seulement, au lieu d'une recherche sans direction, sans but, nous n'aurons qu'une vérification à faire, ce qui sera beaucoup plus facile, beaucoup plus rapide. S'il arrive que, vérification faite, on trouve une inflexion à la courbe, on modifiera cette dernière et tout sera dit.

Les hypothèses de recherche, de groupement, de direction, ne sont rien autre que des courbes mathématiques exprimées en langage vulgaire. Elles sont, comme ces courbes, d'autant plus acceptables, elles ont une valeur et une utilité d'autant plus grandes, qu'elles répondent déjà à un plus grand nombre de faits, et que, par suite, les prévisions qu'elles donnent ont plus de chance de se vérifier. Enfin, elles doivent être modifiées dès que des faits nouveaux ne cadrent plus avec elles. Mais, pourvu qu'on ne leur assigne pas d'autre but que celui que nous venons d'indiquer; pourvu qu'on ne les prenne pas pour des vérités absolues, pour des faits indiscutables; pourvu qu'on ne les accepte que sous bénéfice d'inventaire, qu'on ne leur accorde qu'une valeur d'hypothèse, elles sont nécessaires, indispensables, et il n'est pas de science qui puisse s'en passer.

Voyons maintenant si la théorie atomique, ainsi considérée, groupe un assez grand nombre de faits et guide assez sûrement les chimistes dans leurs recherches, pour être vraiment utile. S'il est démontré qu'il en est ainsi, la théorie atomique, loin d'être considérée comme une fantaisie métaphysique, devra être considérée comme une théorie féconde, aujourd'hui indispensable à la chimie.

La théorie atomique, au point de développement où elle a été poussée, peut se résumer ainsi :

1° Les corps sont constitués par de petites masses, nommées molécules, placées à des distances plus ou moins grandes, et susceptibles d'être éloignées ou rapprochées les unes des autres par les agents physiques.

2° Les molécules elles-mêmes sont formées le plus souvent de petites masses nommées atomes, placées à des distances plus petites que celles qui séparent les molécules, et susceptibles d'être séparées ou réunies par les agents chimiques. Les molécules qui constituent un corps sont toutes de même nature, mais les atomes qui constituent une molécule peuvent être de même nature (corps simples), ou de nature différente (corps composés).

3° A volume égal et toutes conditions de température et de pression étant égales d'ailleurs, les corps gazeux contiennent le même nombre de molécules, d'où il résulte que l'on connaît le poids relatif des molécules de deux corps en comparant leurs densités gazeuses (hypothèse d'Avogadro et d'Ampère).

4° Les poids atomiques peuvent être déterminés par deux méthodes différentes.

5° Les atomes n'ont pas tous la même capacité de combinaison. Il est des atomes qui se combinent avec d'autres dans le rapport de 1 : 1, d'autres qui se combinent dans le rapport de 1 : 2, de 1 : 3, de 1 : 4, de 1 : 5, etc. C'est ainsi qu'un atome d'hydrogène se combine avec un atome de chlore, qu'un atome d'oxygène s'unit à 2 atomes de chlore, qu'un atome de bore s'unit à 3 atomes de chlore, etc. Cette capacité de saturation des atomes a reçu le nom d'atomicité. L'on dit que les atomicités de l'hydrogène, de l'oxygène et du bore sont respectivement 1 . 2 . 3, ou que l'hydrogène est monoatomique, l'oxygène diatomique et le bore triatomique.

6° Dans un grand nombre de cas les réactions des corps permettent de déterminer comment les atomes sont unis entre eux, et de faire par cela même des formules de constitution qui font prévoir des réactions nouvelles.

Il s'agit d'examiner en détail chacune de ces hypothèses, dont l'ensemble constitue la théorie atomique.

1. *Les corps ne forment pas une substance continue, ils sont constitués par des molécules.*

L'hypothèse moléculaire s'appuie sur les faits suivants :

1° La matière est divisible et l'on concevrait difficilement sa divisibilité, si elle ne présentait pas de lacunes, si chaque corps formait un tout continu ;

2° Les variations de volume qui correspondent aux variations de température, s'expliquent fort bien lorsqu'on admet que les corps sont formés de molécules capables de s'éloigner ou de se rapprocher, mais sont inexplicables si l'on suppose la matière partout continue à elle-même, sans vide intérieur ;

3° Ce que nous venons de dire des variations de volume s'applique aussi aux changements d'état. Si les corps sont formés de molécules, on conçoit que celles-ci, en s'éloignant ou en se rapprochant, puissent devenir plus ou moins libres dans leurs mouvements, ce qui donne au corps des propriétés différentes ; avec l'hypothèse de la matière continue, les changements d'état sont inconcevables.

4° Les combinaisons, c'est-à-dire les phénomènes dans lesquels on voit deux corps se pénétrer intimement, en perdant les propriétés qui leur sont propres pour en acquérir de nouvelles, ne peuvent être expliquées dans l'hypothèse d'une substance partout continue. Comment concevoir, en effet, dans cette hypothèse, que deux corps puissent se pénétrer pour donner naissance à un corps

nouveau lequel, une fois formé, pourra se réduire en ses éléments?

5° Pour expliquer les phénomènes lumineux on admet aujourd'hui qu'ils sont dus aux vibrations de l'éther; de plus, pour l'explication des phénomènes de polarisation, on est obligé d'admettre que les vibrations se font transversalement à la direction du rayon. Or, Poisson a démontré, par l'analyse mathématique, que de telles vibrations ne sauraient se transmettre dans un milieu continu, et Fresnel a fait voir qu'elles peuvent se transmettre dans un milieu formé de molécules détachées.

6° Les corps transparents, taillés en prismes, peuvent disperser la lumière, c'est-à-dire donner lieu au phénomène de l'arc-en-ciel. Cauchy a démontré par le calcul, qu'avec l'hypothèse actuellement adoptée pour l'explication des phénomènes lumineux, la dispersion n'est possible que si les corps sont formés de molécules plus ou moins éloignées les unes des autres;

7° Le calorique rayonnant paraît être identique avec celui qui se transmet par conductibilité; ces deux variétés de calorique se transforment, en effet, l'une dans l'autre, avec la facilité la plus grande. Néanmoins, il faudrait admettre entre elles une différence très-considérable, si les corps étaient formés d'une substance continue. Au contraire, avec l'hypothèse moléculaire, l'identité du calorique, qu'il soit transmis par rayonnement ou par conductibilité, apparaît clairement: le calorique transmis par conductibilité, pouvant alors être considéré comme du calorique qui rayonne à l'intérieur des corps d'une molécule sur l'autre.

II. *Les molécules elles-mêmes sont constituées par des masses plus petites, les atomes, séparées les unes des autres.*

1° Pour tous les corps composés il est bien certain que les molécules sont formées de plusieurs atomes, puisque les plus petites parcelles de ces corps que l'on puisse obtenir par une division physique, c'est-à-dire en les réduisant en vapeur, contiennent toujours plusieurs espèces de matière;

2° Il paraît en être de même pour les corps simples dans un grand nombre de cas.

En admettant que tous les corps gazeux renferment le même nombre de molécules, sous le même volume corrigé, interprétons ce qui arrive lorsqu'on fait agir, l'un sur l'autre, des volumes égaux de chlore et d'hydrogène. L'expérience prouve que dans ce cas, une combinaison a lieu et qu'il se produit un volume d'acide

chlorhydrique égal à la somme des volumes d'hydrogène et de chlore.

Si nous appelons  $n$  le nombre de molécules contenues dans le volume d'hydrogène,  $n$  représentera aussi le nombre de molécules contenues dans le volume de chlore. La somme des molécules contenues dans les deux gaz, avant leur combinaison, sera donc  $2n$ .

D'un autre côté, le volume d'acide chlorhydrique formé étant égal à celui du chlore et de l'hydrogène réunis, doit renfermer un nombre de molécules égal à  $2n$ , sans quoi, sous le même volume, l'acide chlorhydrique d'une part, le chlore et l'hydrogène de l'autre, renfermeraient des nombres de molécules différents, ce qui est contraire à l'hypothèse.

Mais si la molécule d'acide chlorhydrique résultait de la juxtaposition d'une molécule de chlore et d'une molécule d'hydrogène, deux molécules se réduiraient à une dans la combinaison, et la quantité d'acide chlorhydrique, provenant d'un volume d'hydrogène et d'un volume de chlore contenant à eux deux un nombre de molécules égal à  $2n$ , n'en contiendrait elle-même qu'un nombre égal à  $n$ . Dans ce cas, le nombre des molécules étant moitié moindre, le volume devrait être diminué de moitié, ce qui revient à dire que 1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène, en se combinant, devraient se condenser et ne fournir qu'un seul volume d'acide chlorhydrique.

Ce n'est point ainsi que les choses se passent. Il n'y a pas de contraction dans la combinaison du chlore et de l'hydrogène. Nous sommes, par suite, conduits à admettre que chaque molécule d'hydrogène et de chlore est elle-même formée de deux atomes, et que la combinaison de ces éléments consiste non dans une addition directe, mais dans une double décomposition.

3° Si l'acide chlorhydrique, le chlore et l'hydrogène sont tous trois formés de deux atomes, il est clair que ces corps sont semblables et devront donner des réactions analogues. Ainsi, fera-t-on agir l'hydrogène sur un corps non saturé ? il s'y fixera pour l'amener à saturation ; si, au lieu de faire agir l'hydrogène, on fait agir le chlore, c'est le chlore qui se fixera ; si, enfin, c'est l'acide chlorhydrique que l'on emploie, c'est lui qui entrera en combinaison. Dans ce dernier cas, on obtiendra un composé intermédiaire entre les deux précédents, un composé renfermant la moitié moins d'hydrogène que le premier et la moitié moins de chlore que le second, ce qui arrive en effet.

4° Il est des phénomènes de décomposition dont on ne peut rendre compte qu'en admettant, pour certains corps simples, une molécule formée de plusieurs atomes. Ainsi, l'eau oxygénée est stable à la température ordinaire ; il en est de même du bioxyde d'argent ; mais, dès qu'on mêle ces deux corps, ils se désoxydent tous deux en perdant chacun la moitié de son oxygène, et il reste de l'eau, du protoxyde d'argent et de l'oxygène libre. Ce fait, incompréhensible au premier abord, s'explique aisément si l'on admet que la molécule d'oxygène est formée de deux atomes. Il suffit alors que deux atomes d'oxygène aient plus d'affinité l'un pour l'autre qu'ils n'en ont respectivement pour l'eau et pour le protoxyde d'argent, pour que le phénomène doive fatalement se produire.

5° Lorsque deux corps se combinent, il y a dégagement de chaleur, et lorsque deux corps préalablement combinés se séparent, il y a, au contraire, absorption de chaleur. Or, en certains cas, dans la décomposition des produits explosibles, en général, le phénomène est renversé, l'absorption de chaleur correspond à la combinaison, et le dégagement de chaleur correspond à la décomposition.

Si les molécules simples sont, pour certains corps, formées de plusieurs atomes, ce fait, qui semble d'abord en opposition avec toutes nos idées sur l'équivalence des forces, devient facile à expliquer : la chaleur, dégagée ou absorbée dans les combinaisons et dans les décompositions, n'est jamais qu'une différence qui peut être positive ou négative, selon les cas. Soit, par exemple, une molécule de chlore composée de deux atomes et une molécule d'oxygène composée également de deux atomes, le composé qui tend à se former étant, je suppose, constitué par un atome d'oxygène et un atome d'azote, nous aurons : 1° de la chaleur absorbée pour séparer les deux atomes de chlore et d'oxygène qui forment les molécules respectives de ces deux corps ; 2° de la chaleur dégagée pour réunir les deux atomes de chlore aux deux atomes d'oxygène.

Si l'affinité du chlore pour l'oxygène est plus faible que celle du chlore et de l'oxygène pour eux-mêmes, la somme de chaleur dégagée sera plus faible que la somme de chaleur absorbée, et la différence sera négative, on observera un abaissement de température. En outre, si le corps vient à se décomposer, les phénomènes, parfaitement inverses, auront lieu, et on aura un dégagement de

chaleur ; ajoutons que, l'oxygène et le chlore ayant plus d'affinité pour eux-mêmes qu'ils n'en ont l'un pour l'autre, le composé qu'ils formeront ne pourra exister que dans des conditions spéciales et sera très-instable, explosible même, ce qui rentre dans la loi, puisque ce sont les corps explosibles qui dégagent de la chaleur en se décomposant.

III. *A égal volume, tous les gaz renferment le même nombre de molécules, d'où il résulte que le rapport des poids moléculaires est le même que le rapport des densités gazeuses.*

Dans l'hypothèse où nous nous sommes placé les atomes et les molécules sont pesants. Pour connaître exactement la constitution d'un corps composé dont on a fait l'analyse, il faut connaître le poids de chacun des atomes simples que ce composé renferme (poids atomique), et le poids de la molécule composée elle-même (poids moléculaire). L'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère que nous venons d'exprimer, donne le moyen de déterminer le poids moléculaire de tous les corps qui peuvent prendre l'état gazeux. Voici sur quoi s'appuie l'hypothèse d'Ampère.

A l'état gazeux, tous les corps ont sensiblement le même coefficient de dilatation, c'est-à-dire s'accroissent sensiblement d'une même fraction de leur volume pour un même accroissement de température ; tous se compriment à peu près également dans les mêmes conditions, c'est-à-dire se réduisent à une même fraction de leur volume pour un même accroissement de pression, toutes choses étant égales d'ailleurs. La force élastique des gaz est donc à peu près la même pour tous. On admet ordinairement que les molécules gazeuses sont en mouvement, et que la force élastique des gaz résulte du choc de leurs molécules contre les parois des vases qui les contiennent. Il en résulte qu'on ne peut expliquer la force élastique égale de tous les gaz que de deux manières : ou bien à volume égal, la pression et la température étant la même, tous les gaz renferment un même nombre de molécules possédant toujours chacune la même quantité de force vive ; ou bien le nombre de molécules variant d'un gaz à l'autre, la force vive de ces molécules est en raison inverse de leur nombre.

Les données physiques sont impuissantes à trancher la question ainsi posée : les gaz contiennent-ils à volume égal le même nombre de molécules, ou des nombres de molécules différents et multiples les uns des autres ? la chimie seule peut résoudre le problème. Si, en effet, la chimie possède des moyens de vérifier les poids mo-

léculaires déduits de l'hypothèse d'Ampère, la vérification de cette hypothèse est facile : les poids moléculaires, déduits des densités de vapeurs, se vérifient-ils dans tous les cas, c'est que l'hypothèse est exacte; arrive-t-il, au contraire, que les poids moléculaires, ainsi calculés, ne soient bien souvent que des multiples ou des sous-multiples des poids réels, l'hypothèse est fautive, et le nombre de molécules varie d'un gaz à l'autre, dans un rapport simple toutefois.

Pour vérifier les poids moléculaires, on part de ce principe, que l'atome est la plus petite quantité de matière qui puisse entrer dans une molécule ou en sortir. Une molécule d'un corps étant donnée, on ne peut donc, en aucun cas, y remplacer moins d'un atome d'un élément par un autre élément. Prenons un exemple : le gaz des marais est composé de carbone et d'hydrogène, son poids moléculaire, déduit de l'hypothèse d'Ampère, est 16, et 16 parties de ce gaz renferment 12 parties de carbone et 4 d'hydrogène. Or, comme tous les poids moléculaires et atomiques sont arbitrairement rapportés à l'hydrogène pris pour unité, dire qu'une molécule d'hydrogène renferme en poids 4 parties d'hydrogène, c'est dire qu'elle renferme 4 atomes de cet élément.

S'il en est ainsi, si 16 représente réellement le poids moléculaire du gaz des marais et que, par suite, une molécule de ce gaz renferme 4 atomes d'hydrogène, l'hydrogène y sera remplaçable par quarts et jamais par fraction inférieure à  $1/4$ , telle que  $1/6$  ou  $1/8$ .

Si, au contraire, le poids moléculaire du gaz des marais n'était que 8 ou était 32, il renfermerait, par molécule, seulement 2 ou bien 8 atomes d'hydrogène, et cet élément, dans le premier cas, n'y pourrait être remplacé que par moitié et, dans le second, y serait remplaçable par huitièmes.

Or, l'expérience prouve que, dans le gaz des marais, l'hydrogène est remplaçable par quarts et seulement par quarts : son poids moléculaire, déduit de la densité gazeuse, est donc exact.

Les résultats de l'expérimentation chimique, appliquée à la vérification de l'hypothèse d'Ampère, ont été les suivants : dans le plus grand nombre des cas, les poids moléculaires déduits de cette hypothèse sont exacts. Dans quelques cas exceptionnels, les poids moléculaires ainsi calculés sont plus faibles de moitié que ceux que les recherches chimiques indiquent. Ces quelques exceptions ne prouvent pas encore contre l'hypothèse d'Ampère. Beaucoup de chimistes supposent que dans tous les cas dont il s'agit, il y a dis-

sociation, ou, en d'autres termes, que les corps qui présentent des densités de vapeurs anormales se décomposent, sous l'influence de la chaleur, en deux corps, occupant chacun le même volume qu'occuperait le corps primitif seul s'il n'était pas dissocié, ce qui donne pour ce dernier, à l'état gazeux, une densité apparente trop faible de moitié. Les deux corps, séparés à chaud, se réuniraient ensuite par le refroidissement et ne laisseraient aucune trace de leur dissociation momentanée.

Des expériences nombreuses ont été entreprises pour et contre cette interprétation ; nous en ferons un historique rapide.

M. Deville, opposé à l'opinion qui voit des dissociations dans les densités de vapeurs anormales, a objecté à cette opinion, que la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque (c'est sur ce corps qu'ont porté toutes les discussions, et on peut dire que quand la question sera résolue pour lui, elle le sera pour toutes les substances qui présentent la même anomalie) correspond à 4 volumes à une température où l'ammoniaque libre se décompose en hydrogène et en azote. Or, disait M. Deville, si, dans ce cas, le chlorhydrate d'ammoniaque se dissociait, l'ammoniaque mise en liberté se détruirait et l'on aurait un mélange d'acide chlorhydrique, d'hydrogène et d'azote qui occuperait 6 volumes au lieu de 4. De plus, par le refroidissement, les gaz dissociés ne se réuniraient pas, puisqu'il ne se forme pas de chlorhydrate d'ammoniaque lorsqu'on met en présence de l'acide chlorhydrique, de l'azote et de l'hydrogène. M. Deville ajoutait que le cyanhydrate d'ammoniaque prend naissance à  $1000^{\circ}$ , qu'à  $1000^{\circ}$  il occupe 4 volumes et qu'on ne concevrait pas comment il pourrait se former, dans l'hypothèse d'une dissociation, à une température où il devrait se détruire ; l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque ne pouvant pas, en effet, s'être formés séparément, puisque tous deux se décomposent à  $1000^{\circ}$ .

Cette objection paraissait très-sérieuse. M. Wurtz, toutefois, ne la trouva pas suffisante : il répondit que certains composés instables, lorsqu'ils sont isolés, acquièrent de la stabilité en présence d'autres corps avec lesquels ils n'entrent cependant pas en combinaison, et que peut-être l'acide chlorhydrique présent parmi les produits de dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque, empêche l'ammoniaque de se décomposer, par l'influence qu'il exerce sur lui, même à distance, et bien que les deux corps ne soient plus combinés.

La réponse de M. Wurtz a reçu, depuis, une éclatante confirma-

tion, de la part de M. Deville lui-même. Ce dernier a reconnu que, lorsqu'on chauffe un corps, ce corps subit un commencement de décomposition bien au-dessous de la température où il se détruirait complètement sous la seule influence de la chaleur. Ainsi, l'eau, qui ne se décompose complètement que vers 2500°, se dissocie déjà en partie à 1200°.

M. Deville reconnaît d'ailleurs, d'après les expériences de M. Pebal que nous signalerons tout à l'heure, que le chlorhydrate d'ammoniaque se dissocie au moins un peu à 350°. A plus forte raison doit-il se dissocier à la température de 1000°. Si donc l'argument de M. Deville avait de la valeur, la quantité d'ammoniaque devenue libre à cette température se décomposerait, et, par le refroidissement, on obtiendrait en même temps que le chlorhydrate d'ammoniaque, resté intact, de l'acide chlorhydrique, de l'azote et de l'hydrogène.

Ces résultats ne se réalisent pas. L'ammoniaque devenue libre dans la décomposition (certainement partielle si elle n'est pas totale) du chlorhydrate d'ammoniaque, est donc protégée par l'acide chlorhydrique contre une décomposition ultérieure.

Ce qui est vrai d'une petite quantité d'ammoniaque pouvant l'être aussi d'une grande, l'argument de M. Deville ne porte plus.

Quant au cyanhydrate d'ammoniaque, il n'y a rien d'impossible à ce que l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique se communiquent réciproquement de la stabilité, et dès que les conditions de stabilité sont remplies pour ces corps, ils peuvent se produire à 1000° pour s'unir en se refroidissant.

Nous parlions tout à l'heure des expériences de M. Pebal. Ce chimiste, à l'aide d'un appareil fort élégant, fondé sur la différence avec laquelle le gaz acide chlorhydrique et le gaz ammoniaque se diffusent, a démontré que la vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque renferme de l'ammoniaque libre. Cette expérience ne résout certainement pas la question en litige, puisque la dissociation peut très-bien n'être que partielle, comme dans les cas observés par M. Deville; mais elle est au moins une présomption en faveur de notre opinion plutôt que contre elle.

Après les premières expériences de M. Deville et celles de M. Pebal, la question restait donc indécise; pour la trancher, le premier de ces chimistes a fait une expérience fort ingénieuse: il a fait arriver de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'ammoniaque gazeuse, tous deux très-secs, dans un ballon de verre chauffé par la vapeur

de mercure, c'est-à-dire à 350°; les deux gaz, avant de se rencontrer, avaient circulé dans des serpentins placés aussi dans la vapeur de mercure, c'est-à-dire à 350°. Dans ces conditions, ces gaz ont, en se rencontrant, donné lieu à un dégagement de chaleur très-sensible au thermomètre. Or, dit M. Deville, si l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque ont dégagé de la chaleur en se rencontrant à 350°, c'est qu'ils se sont combinés; s'ils se sont combinés, le chlorhydrate d'ammoniaque occupe bien réellement 4 volumes de vapeur. Il occupe, en effet, 4 volumes à 350°, et l'on ne peut admettre qu'il se détruise à la température où il se forme.

L'argument parut écrasant; pour ma part, je le crus décisif; mais bientôt, M. Lieben, dans une communication fort lucide et fort intéressante à la Société chimique, fit renaître tous les doutes.

M. Lieben rappela et démontra par une foule d'exemples que, lorsqu'une décomposition s'opère par la chaleur, si les produits qui prennent naissance ne sont pas enlevés à mesure qu'ils se forment, la décomposition est rarement complète; il reste toujours, dans ce cas, une faible portion de la matière première indécomposée, et il se produit une espèce d'équilibre moléculaire. M. Lieben ajouta que, si l'on renversait l'expérience, si, au lieu de décomposer un corps à une température T, on mettait en présence ses éléments à la même température T, il se produirait le même équilibre que dans le premier cas. Il serait, en effet, absurde d'admettre que, dans des conditions identiques, il pût exister deux équilibres différents entre les mêmes substances. Dans l'expérience supposée, la plus grande partie des corps, mis en présence, resteraient donc libres, mais une très-petite fraction de leur masse entrerait en combinaison avec dégagement de chaleur.

En appliquant ces données à l'expérience de M. Deville, on peut dire, suivant M. Lieben, ou que la plus grande partie des deux gaz est restée dissociée dans cette expérience, et que la portion de chlorhydrate d'ammoniaque formée a été assez petite pour n'influencer que très-peu la densité de vapeur, ou que le contraire a eu lieu. Entre ces deux interprétations du phénomène, impossible de décider *à priori*.

Quoi qu'il en soit, M. Lieben démontrait que la production de chaleur dans la rencontre du gaz chlorhydrique et du gaz ammoniac à 350° ne suffisait pas pour résoudre le problème en question.

Depuis lors, les remarquables travaux que M. Wurtz a exécutés

sur le chlorhydrate et sur le bromhydrate d'amylène ont donné une confirmation éclatante de l'hypothèse de M. Lieben.

Lorsqu'on détermine la densité de vapeur de ces corps à une température suffisamment basse, cette densité correspond à 2 volumes, conformément à la loi d'Ampère. De plus, cette densité est normale, parce qu'elle reste constante entre des limites de température assez étendues; de 94° à 194° pour le chlorhydrate d'amylène.

Mais, vient-on à dépasser une certaine température limite, ces corps commencent à se dissocier : le chlorhydrate, en acide chlorhydrique et amylène ; le bromhydrate en amylène et acide bromhydrique. Leur densité de vapeur devient alors plus faible, et il arrive même un moment où la densité observée paraît correspondre à 4 volumes. Par le refroidissement, les éléments dissociés se réunissent de nouveau. Toutefois, des traces de gaz chlorhydrique ou de gaz bromhydrique se retrouvent libres après l'expérience, attestant ainsi, dit M. Wurtz, la décomposition que le chlorhydrate ou le bromhydrate d'amylène a éprouvée. Si, pendant le refroidissement, l'amylène et l'acide chlorhydrique ne se combinent pas de nouveau intégralement, c'est uniquement parce que ces corps n'ont pas assez d'affinité l'un pour l'autre pour se saturer complètement à froid, comme cela a lieu pour les éléments du chlorhydrate d'ammoniaque.

Enfin, M. Wurtz a complété ce travail, en faisant voir qu'il se dégage de la chaleur lorsqu'on dirige un courant d'amylène et un courant de gaz bromhydrique dans un ballon, en chauffant ce dernier à une température où le bromhydrate d'amylène, sans être entièrement dissocié, possède cependant déjà une tension de dissociation considérable.

Ces belles expériences montrent quelle est la véritable interprétation que l'on doit donner des travaux de M. Deville, et paraissent résoudre la question en faveur de l'hypothèse d'Ampère. La densité observée du chlorure ammoniac s'accorde, d'ailleurs, avec nos suppositions. Cette densité est, en effet, un peu plus forte que ce qu'elle devrait être si le sel occupait réellement 4 volumes.

Ceci explique le dégagement de chaleur observé dans l'expérience de M. Deville. A 350° il reste un peu de sel ammoniac indécomposé, et, par suite, il s'en forme une certaine quantité lorsque l'acide chlorhydrique et l'ammoniac se rencontrent à cette température.

M. Deville, M. Cahours, et plusieurs autres chimistes se refusent

cependant à considérer la question comme résolue. Suivant eux, le cas du chlorhydrate d'ammoniaque n'a rien de commun avec celui du chlorhydrate d'amylène : le chlorhydrate d'amylène correspond à 2 volumes dans des limites de température assez étendues, le chlorhydrate d'ammoniaque, au contraire, dès qu'il se volatilise, fait 4 volumes ou à peu près.

Cet argument ne porte pas. Si le chlorhydrate d'ammoniaque fait 4 volumes à la température à laquelle il se réduit en vapeurs, cela prouve qu'il se décompose à une température très-voisine de celle à laquelle il prend l'état gazeux, peut-être même inférieure ; tandis que le chlorhydrate d'amylène ne se décompose que plus tard. L'iodhydrate d'amylène, dont, à coup sûr, on ne repoussera pas l'analogie avec le chlorhydrate, fait 4 volumes à la température où il se volatilise. Il est absolument comparable au chlorhydrate d'ammoniaque. L'argument de M. Deville n'aurait de valeur que si tous les corps étaient susceptibles de se volatiliser sans décomposition. A ce compte-là on devrait pouvoir prendre la densité de vapeur de l'acide tartrique et du sucre.

Toutes les expériences invoquées contre l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère ont donc fini par lui être favorables, lorsqu'elles ont été bien interprétées. Mais on a fait valoir aussi contre cette hypothèse des arguments *à priori* qu'il nous reste à examiner.

M. Berthelot nous dit : la théorie d'Ampère n'est vraie qu'à l'égard de molécules physiques tout à fait distinctes des molécules chimiques, et pouvant être plus grandes ou plus petites que les molécules chimiques. S'il en était ainsi, les poids moléculaires déduits de l'hypothèse d'Ampère seraient en rapport simple avec les poids des vraies molécules chimiques, mais ne se confondraient pas nécessairement avec eux.

Je m'arrêterai d'abord sur ce point : peut-il y avoir des molécules physiques plus petites que les molécules chimiques ? Cela me paraît douteux ; nous savons que les agents physiques poussent moins loin la division de la matière que les agents chimiques, et par suite cette idée est en contradiction avec tout ce que nous connaissons.

D'autre part, lorsqu'on nous dit que deux molécules physiques peuvent s'unir au moment d'entrer en réaction, pour former une molécule chimique, on fait une hypothèse gratuite. Autant vaut dire que, dans ce cas, deux molécules entrent en réaction.

L'existence de molécules physiques plus petites que les molé-

cules chimiques ne résoudrait d'ailleurs la difficulté que dans un petit nombre de cas. Ainsi, pour le chlorhydrate d'ammoniaque dont la molécule chimique renferme un seul atome d'azote et un seul atome de chlore, on ne peut pas admettre que la molécule chimique soit le double de la molécule physique. Il faudrait pour cela, dédoubler les poids atomiques du chlore et de l'azote. Si donc on admet que le chlorhydrate d'ammoniaque occupe, à l'état de vapeur, 4 volumes, il faut repousser l'hypothèse d'Ampère aussi bien pour les molécules physiques que pour les molécules chimiques.

En admettant des molécules physiques plus petites que les molécules chimiques, M. Berthelot fait donc une hypothèse à la fois inutile et fort peu probable.

Quant à l'existence de molécules physiques plus grandes que les molécules chimiques, on la concevrait jusqu'à un certain point, mais l'expérience ne nous en offre pas.

Pour de tels corps, en effet, la molécule chimique ne correspondrait plus qu'à un seul volume, et je n'en connais aucun qui soit dans ce cas d'une manière certaine. La formule ordinaire qu'on donne à l'anhydride arsénieux correspond bien à 1 volume, mais rien ne prouve que la vraie formule de ce corps ne soit pas double de celle qu'on lui attribue ordinairement.

La seconde supposition de M. Berthelot est donc aussi inutile que la première, puisqu'elle n'a rien à expliquer. C'est une supposition gratuite faite uniquement en vue de combattre une hypothèse à laquelle, malgré ses adversaires, tous les faits donnent raison aujourd'hui, et que nous pouvons considérer comme assez solidement établie pour qu'une méthode positive d'investigation nous permette de nous appuyer sur elle, dans la détermination de nos formules.

D'ailleurs, que l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère soit vraie ou fausse, cette question n'a certainement pas l'importance qu'on lui a attribuée dans ces dernières années. La réalité de l'hypothèse d'Ampère n'est intéressante que comme moyen de déterminer rapidement les poids moléculaires. Or, dès qu'il y a des cas où les poids moléculaires que l'on en déduit sont erronés, il est évident qu'une vérification chimique est toujours indispensable. Qu'importe dès lors que les anomalies observées tiennent à une dissociation, ou résultent de ce que l'hypothèse d'Ampère n'est pas absolument vraie dans tous les cas? L'important pour nous est de connaître exactement le poids des molécules. La densité gazeuse nous donne ce

poids le plus souvent et quelquefois un sous-multiple de ce poids (quelle que soit d'ailleurs la cause de cette anomalie). La méthode des substitutions nous permet de faire un choix entre les divers multiples et de fixer d'une manière irrécusable le poids moléculaire réel. Cela nous suffit.

IV. *Il existe des méthodes qui permettent de déterminer les poids atomiques des corps simples.*

Pour les corps simples, il existe non-seulement des molécules, mais encore des atomes, et la détermination du poids de ces atomes est d'une importance capitale. Cette détermination peut se faire par deux procédés.

Dans le premier procédé, on se fonde sur ce que nous appelons atome, la plus petite quantité de matière qui puisse exister en combinaison. On détermine d'abord les poids moléculaires des corps à l'état de liberté et de tous les composés, ou au moins de la plus grande partie des composés qu'il forme, et en second lieu la composition quantitative de ces derniers. On considère alors comme étant le poids de l'atome le plus grand nombre qui divise exactement les poids du corps contenu, soit dans la molécule libre, soit dans la molécule de ces divers composés. En effet, une molécule ne peut contenir qu'un nombre entier d'atomes, puisque, d'après sa définition même, l'atome est une masse indivisible par les moyens chimiques, et le poids d'un nombre quelconque d'atomes est nécessairement susceptible d'être divisé par celui d'un seul atome.

Le second procédé est fondé sur des moyens physiques. On a reconnu que le produit de la chaleur spécifique d'un corps solide par le poids atomique du même corps, donne un nombre constant qui est sensiblement 6.666. Il suffit donc pour avoir le poids atomique d'un élément d'en déterminer la chaleur spécifique et de diviser le nombre 6.666 par cette chaleur spécifique une fois trouvée.

Les poids atomiques déterminés par ce procédé sont vrais, à quelques exceptions près (silicium, carbone). Ces quelques exceptions rendent toutefois nécessaire la vérification, au moyen de la première méthode, des poids atomiques ainsi déterminés.

V. *Les atomes n'ont pas tous la même capacité de saturation.*

Étant donné tout ce qui précède de la théorie atomique, ceci devient un simple fait d'expérience. Si l'on accepte que les poids atomiques de l'hydrogène, de l'oxygène, du bore, du carbone, du phosphore et du chlore sont respectivement égaux à 1 . 16 . 11 . 12 . 31 . 35, 5, et que les molécules de l'acide chlorhydrique, de l'anhy-

dride hypochloreux, du chlorure de bore, du perchlorure de carbone et du perchlorure de phosphore, sont 36,5 . 87 . 117,5 . 154 . 208, 5; l'analyse montrant que 36, 5 d'acide chlorhydrique, 87 d'anhydride hypochloreux, etc., renferment des quantités d'hydrogène, d'oxygène, de bore, etc., égales à un atome de chacun de ces corps, et le nombre d'atomes de chlore étant facile à obtenir en divisant le poids du chlore par son poids atomique, on trouve finalement que pour se saturer :

|                     |               |            |
|---------------------|---------------|------------|
| 1 atome d'hydrogène | prend 1 atome | de chlore. |
| 1 — d'oxygène       | — 2 atomes    | —          |
| 1 — de bore         | — 3 atomes    | —          |
| 1 — de carbone      | — 4 atomes    | —          |
| 1 — de phosphore    | — 5 atomes    | —          |

On exprime ce fait en disant que les capacités de saturation de ces cinq corps sont : 1 . 2 . 3 . 4 . 5 . ou que l'hydrogène est monoatomique, l'oxygène diatomique..... le phosphore pentatomique. Ce n'est point là, nous le répétons, une théorie. L'hypothèse des atomes et des molécules étant admise, l'atomicité devient un fait d'expérience.

VI. *Dans un grand nombre de cas nous pouvons savoir comment les atomes sont unis entre eux dans la molécule.*

Les éléments monoatomiques ne pouvant s'unir qu'atome à atome, il est évident qu'un composé formé de deux éléments monoatomiques sera saturé et ne pourra pas s'assimiler un troisième élément semblable. Mais il n'en est plus de même lorsqu'un composé renferme des éléments polyatomiques. Ceux-ci peuvent servir de lien entre plusieurs éléments monoatomiques et donner naissance à des molécules plus compliquées. Ils peuvent aussi se saturer eux-mêmes imparfaitement et donner des groupes atomiques qui, en achevant de se saturer au moyen de corps monoatomiques, forment des composés extrêmement complexes.

Cette possibilité pour les atomes polyatomiques de servir ainsi de lien à plusieurs autres atomes ou groupes d'atomes, n'est pas un simple *à priori*, elle est démontrée par l'accumulation indéfinie du carbone dans les composés organiques.

Cela posé, lorsqu'on connaît la formule brute d'un corps, on commence à se demander comment les atomes peuvent être groupés pour tenir ensemble. Quelquefois un seul groupement est possible. D'autres fois, on peut concevoir plusieurs groupements; quelques exemples me feront comprendre :

Soit le chlorure d'éthyle dont la molécule renferme deux atomes de carbone, cinq atomes d'hydrogène et un atome de chlore, on ne conçoit pour ce corps qu'une seule constitution possible. Sa molécule est nécessairement formée de deux atomes de carbone (tétraatomiques) se saturant imparfaitement et formant un groupe hexatomique. Ce groupe achève ensuite de se saturer en s'unissant à cinq atomes d'hydrogène et à un atome de chlore, ces deux derniers éléments étant monoatomiques tous deux.

Soit encore l'alcool dont la molécule renferme deux atomes de carbone, six atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène. Il n'y a non plus pour ce corps qu'une seule constitution possible, c'est celle qui considère les deux atomes de carbone comme formant un groupe hexatomique saturé par cinq atomes d'hydrogène d'abord, puis par un atome d'oxygène, lequel n'étant pas saturé puisqu'il est diatomique, et qu'il n'est uni au carbone que par une unité d'atomicité, s'unit à un sixième atome d'hydrogène qui complète la molécule.

Mais, au lieu des corps précédents, prenons l'aldéhyde qui renferme deux atomes de carbone, quatre atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène, plusieurs groupements seront possibles. Toutefois, dans les groupements, on devra toujours admettre que les deux atomes de carbone sont unis l'un à l'autre en se saturant imparfaitement, et formant un groupe hexatomique qui sert de noyau à la molécule. L'aldéhyde se transforme, en effet, très-facilement en alcool et en acide acétique, pour lesquels cette dernière constitution est manifeste, et ne peut pas facilement se scinder en deux composés moins carbonés, comme elle le ferait, sans aucun doute, si les deux atomes de carbone, au lieu d'être unis entre eux, étaient reliés par l'atome d'oxygène, je suppose.

1° On peut supposer que des deux atomes de carbone qui ont perdu chacun une atomicité pour s'unir l'un à l'autre, et à chacun desquels il reste, par conséquent, trois atomicités de libres, l'un se sature au moyen de trois atomes d'hydrogène, tandis que l'autre prend, pour se saturer, un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène diatomique.

2° On peut admettre aussi que l'un des atomes de carbone prenne trois atomes d'hydrogène et que l'autre s'unisse, par un de ces centres d'attraction, avec une des atomicités de l'atome d'oxygène et conserve deux atomicités vacantes ou non saturées. L'atome d'oxygène, auquel il resterait une atomicité libre, fixerait l'atome d'hydrogène.

3° Il se pourrait encore que le premier atome de carbone s'unit d'abord à une atomicité de l'oxygène qui fixerait un atome d'hydrogène par son autre atomicité, puis à deux atomes d'hydrogène, tandis que le second atome de carbone fixerait un atome d'hydrogène par un de ces centres d'attraction et conserverait deux atomicités vacantes.

4° Enfin on pourrait aussi concevoir que, l'oxygène, s'unissant par une de ses atomicités à l'un, et par la seconde atomicité à l'autre atome de carbone, il ne restât plus à chacun de ces atomes que deux centres d'attraction libres, lesquels se satureraient par l'hydrogène.

Il est bien évident que, selon que l'aldéhyde aura l'une ou l'autre de ces formules, elle devra présenter des réactions différentes que l'on pourra déterminer *à priori*. Si ce sont ensuite les réactions correspondant à la formule I qui se réalisent, cette formule présentera de grandes probabilités. Si, de plus, on découvre (comme c'est ici le cas, au moins pour les trois premières) d'autres corps ayant mêmes formules brutes et présentant des réactions correspondant aux formules II, III et IV, chacune de ces quatre formules se trouvera établie sur des preuves solides.

Voilà en quoi consiste la théorie atomique, autant qu'il est possible de résumer une telle théorie en quelques pages. On le voit, cette théorie est, comme nous le disions au début, un artifice de l'esprit. Elle repose sur une simple hypothèse; mais, une fois cette hypothèse première posée, elle se tient, elle fait un tout; elle ne suppose plus, elle démontre. Le seul acte de foi consiste à admettre des atomes et des molécules, et encore avons-nous vu que l'existence de ces atomes et de ces molécules est fondée sur tout un ensemble de preuves aussi fortes qu'il est possible d'en trouver pour des hypothèses de ce genre.

Il reste maintenant un point à établir : la théorie atomique est-elle utile, est-elle nécessaire? La chimie ne marcherait-elle pas tout aussi bien sans ce fatras d'hypothèses? C'est au moins là ce que prétendent nos adversaires, M. Berthelot en tête.

Nous répondrons hardiment : non ! Avant l'introduction de la théorie dans la science atomique, la chimie, la chimie organique surtout, n'était qu'un amas de faits sans ordre et sans liens entre eux. Depuis que cette théorie a été adoptée, la chimie organique constitue un ensemble, un tout. L'étude en est devenue à la fois plus simple et plus facile, parce que les faits peuvent être déduits d'une théorie générale.

Mais la théorie atomique a une utilité plus grande encore. Les formules de constitution n'ont pas eu pour unique résultat de grouper les faits déjà connus. Elles ont montré des relations inattendues, elles ont fait pressentir des faits inconnus, elles ont guidé les expérimentateurs dans une voie nouvelle et féconde.

Je ne citerai qu'un exemple. On connaît depuis quelques années deux classes d'éthers cyaniques. On s'explique très-bien cette isomérisie en se foudant sur les différences de propriétés que possèdent ces isomères. Les éthers cyaniques isomères renferment un atome de carbone, un atome d'oxygène, un atome d'azote et un radical d'alcool. On conçoit que deux groupements soient possibles.

1° Le carbone peut être uni par deux atomicités aux deux atomicités de l'oxygène. Il lui reste deux atomicités libres au moyen desquelles il s'unit à deux centres d'attraction de l'azote; mais, l'azote étant triatomique, il lui reste une atomicité libre qui lui sert à fixer le radical d'alcool.

2° Une des quatre atomicités du carbone est saturée par une des atomicités de l'oxygène, qui fixe le radical alcoolique par son autre atomicité. Les trois autres atomicités du carbone sont saturées par les trois atomicités de l'azote.

D'après la formule I, les éthers cyaniques doivent, sous l'influence de l'eau, pouvoir se dédoubler en anhydride carbonique et ammoniaque composée. L'oxygène de l'eau tend, en effet, à se porter sur le carbone et à se mettre à la place des deux atomicités de l'azote. Quant à l'azote chassé par l'oxygène, il entraîne avec lui le radical d'alcool et achève de se saturer au moyen des deux atomes d'hydrogène qui restent de la molécule d'eau décomposée.

D'après la formule II, au contraire, une telle décomposition est impossible, et l'on peut admettre seulement que le radical alcoolique vienne remplacer dans l'eau un atome d'hydrogène, lequel, à son tour, viendrait remplacer le radical alcoolique de l'éther cyanique. La réaction donnerait donc de l'acide cyanique et un alcool.

Les éthers cyaniques, découverts par M. Wurtz, donnant lieu, sous les influences hydratantes, à la première de ces réactions, tandis que ceux qu'a découverts plus tard M. Cloez, donnent lieu à la seconde, on a attribué aux éthers de M. Wurtz la constitution I et à ceux de M. Cloez, la constitution II.

Comme il existe de grandes analogies entre les éthers cyaniques et les éthers cyanhydriques, ces derniers ne différant des premiers que par l'atome d'oxygène qu'ils renferment en moins, on pouvait

concevoir *à priori* l'existence de deux classes d'éthers cyanhydriques isomères, correspondant aux deux classes d'éthers cyaniques.

1° Dans les éthers cyanhydriques, correspondant aux éthers cyaniques de M. Wurtz, un atome de carbone serait uni par deux atomicités à l'azote, qui, par sa troisième atomicité, relierait le radical d'alcool au reste de la molécule. Les deux autres atomicités du carbone resteraient vacantes.

2° Dans les éthers cyanhydriques correspondant aux éthers cyaniques de M. Cloez, le carbone serait uni par une atomicité au radical d'alcool et à l'azote par les trois autres atomicités.

On pouvait, comme pour les éthers cyaniques, prédire *à priori* les réactions de ces deux classes de cyanures alcooliques en partant de leur constitution. Dans les premiers, le radical d'alcool étant uni à l'azote, doit se séparer d'avec lui dans les doubles décompositions. Si donc on traite ces corps par l'eau, il doit se produire une ammoniaque composée et de l'oxyde de carbone. Comme d'ailleurs l'oxyde de carbone à l'état naissant se combine à l'eau pour donner de l'acide formique, les produits définitifs de la réaction seront de l'acide formique et une ammoniaque composée.

Dans les seconds, le radical alcoolique, tenant au carbone et non à l'azote, ne peut pas s'éliminer avec ce dernier corps. Ces éthers cyanhydriques se comporteront donc comme l'acide cyanhydrique lui-même, à cette seule différence près que, l'hydrogène de cet acide y étant remplacé par un radical d'alcool, le produit sera le même que celui qui est fourni par l'acide cyanhydrique, avec cette condition toutefois qu'un atome d'hydrogène, dans ce produit, sera remplacé par un radical d'alcool. Or, l'acide cyanhydrique en s'hydratant fournit de l'acide formique et de l'ammoniaque. Les éthers méthylhydriques, éthylhydriques, amyhydriques, cyanhydriques, donneront donc, dans les mêmes conditions, de l'ammoniaque et un acide qui sera l'acide méthyl-formique ou acétique, éthyl-formique ou propionique, amyl-formique ou caproïque, etc.

En d'autres termes, dans la décomposition par l'eau de ces deux classes d'éthers cyanhydriques, il y aura toujours un produit constant et un produit variable. Avec les premiers, le produit constant sera l'acide (acide formique) et le produit variable sera le composé ammoniacal (méthylamine, éthylamine, etc.); avec les seconds, le produit fixe sera l'ammoniaque, et le produit variable sera l'acide (acide acétique, propionique, butyrique, etc.)

Les éthers cyanhydriques de la seconde classe étaient encore les seuls connus il y a quatre mois, mais la théorie faisait prévoir les seconds. Aussi, M. Gauthier ayant découvert qu'un corps isomère du cyanure d'éthyle prend naissance dans la réaction du bromure d'éthyle sur le cyanure d'argent, je me hâtai, dans la deuxième édition de mes Principes de chimie, d'interpréter ce fait dans le sens que je viens d'indiquer, et je proposai pour le nouveau corps, dont les propriétés n'étaient pas encore connues, une formule rationnelle qui exprimait la constitution que je lui supposais et qui était celle des éthers cyanhydriques que j'ai rangés plus haut dans la première classe.

Pendant ce temps, M. Hofmann, de son côté, poussé par la même idée théorique, cherchait à réaliser l'existence de la nouvelle classe de cyanures dont nous parlons. Il réussissait en effet à trouver une méthode de préparation générale, et découvrait des réactions tout à fait en harmonie avec celles que la théorie faisait prévoir.

Ici donc les formules de constitution ont fait prévoir toute une importante classe de corps nouveaux, que l'expérience a réalisée. Ce fait n'est pas unique. Celui qui voudrait tracer l'histoire de la chimie organique dans ces quinze dernières années, trouverait sans contredit que plus de la moitié des découvertes qui ont changé la face de cette branche de la chimie, ont été inspirées par la théorie atomique.

Pourquoi donc repousser cette théorie? Je le concevrais si, à la manière des métaphysiciens antiques, nous acceptions les atomes, les molécules, les groupements atomiques, comme des vérités absolues, comme des faits démontrés. Mais, à l'époque présente, la métaphysique est trop définitivement sortie de toutes les sciences exactes pour pouvoir y rentrer sous quelque forme que ce soit. Les chimistes les plus partisans de la théorie atomique ne considèrent cette théorie que comme une hypothèse propre à faire progresser la science. Ils croient seulement, et ce n'est que là qu'ils se distinguent de leurs adversaires, que cette théorie est aujourd'hui utile, féconde, nécessaire, et qu'en attendant des faits qui la contredisent, ou une théorie meilleure qui vienne s'y substituer, on ne peut s'en passer qu'en faisant de la chimie un empirisme dans lequel la science étouffe.

A. NAQUET.

